



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106192201 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(21)申请号 201610568052.8

(22)申请日 2016.07.18

(71)申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路  
38号

(72)发明人 高超 李拯

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公  
司 33200

代理人 邱启旺

(51) Int. Cl.

D04H 1/4242(2012.01)

D01F 9/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种石墨烯纤维无纺布及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种石墨烯纤维无纺布及其制备方法,该无纺布由石墨烯短纤分散液经滤网过滤沉积并干燥还原得到,因此无纺布的结构单元为无序堆积且相互粘结的石墨烯短纤维,并由纤维搭接成大量可通过液体或气体的孔洞。该石墨烯纤维无纺布具有较好的力学强度和韧性,并且完全由石墨烯纤维构成,不含有高分子材料做骨架或粘接剂等,石墨烯纤维搭接成的网络结构经还原后的导电导热性能优异,可用作多功能的高性能织物。

1. 一种石墨烯纤维无纺布,其特征在于,该无纺布由直径约为1~1000 $\mu\text{m}$ 的石墨烯纤维相互搭接形成网络结构,网格节点处的石墨烯纤维之间相互融合,所述石墨烯纤维由石墨烯片沿轴向定向排列而成。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯纤维无纺布,其特征在于,所述石墨烯纤维的直径为1~100 $\mu\text{m}$ 左右。

3. 一种权利要求1所述的石墨烯纤维无纺布的制备方法,其特征在于,包括以下具体步骤:

(1)配置浓度为1~15mg/mL的氧化石墨烯分散液,溶剂为N,N-二甲基甲酰胺,并将其作为纺丝液。

(2)使纺丝液以0.01~10mL/min挤出速度通过直径为10~1000 $\mu\text{m}$ 的纺丝管进入凝固液中,凝固液中浸泡30~200min后凝固成丝,真空抽滤收集,室温放置5~30h,60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥,得到氧化石墨烯纤维组成的薄膜。

(3)将步骤2得到的薄膜在水和乙醇的混合液中重新分散,得到氧化石墨烯纤维的悬浮液,经过滤网过滤沉积,在过滤网上得到氧化石墨烯纤维无纺布;将氧化石墨烯纤维无纺布用乙醇洗涤三遍,80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。

(4)将干燥后的氧化石墨烯纤维无纺布还原,得到石墨烯纤维无纺布。

4. 根据权利要求3所述的石墨烯纤维无纺布制备方法,其特征在于,所述凝固液为乙酸乙酯。

5. 根据权利要求3所述的石墨烯纤维无纺布制备方法,其特征在于,凝固液置于可旋转的圆形容器中,通过控制圆形容器的旋转速度与纺丝液挤出速度的比值,使得石墨烯纤维的长度在2mm以上。

6. 根据权利要求3所述的石墨烯纤维无纺布制备方法,其特征在于,用于重新分散石墨烯纤维薄膜的水和乙醇混合液的成分按照体积比为水:乙醇=3:1~1:3。

7. 根据权利要求3所述的石墨烯纤维无纺布制备方法,其特征在于,收集石墨烯短纤维的滤网为孔径在0.2~100 $\mu\text{m}$ 范围的微孔滤膜、纱网或不锈钢金属网。

8. 根据权利要求3所述的石墨烯纤维无纺布制备方法,其特征在于,还原方法为使用氢碘酸、水合肼、维他命C、硼氢化钠等化学还原剂进行还原或100~3000 $^{\circ}\text{C}$ 热还原。

## 一种石墨烯纤维无纺布及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石墨烯织物,尤其涉及一种石墨烯纤维构成的无纺布及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 石墨烯是仅有单原子层厚度的碳的同素异形体,具有已知材料中最高的强度,高的热导率和载流子迁移率,因此自2004年由Geim等人报道以来(Science,2004,306:666-669),引起了极大的关注。石墨烯纤维是二维的石墨烯片层在一维宏观尺度下的组装结构,表现出较高的强度和极高的导电、导热等性能,这种宏观材料得益于石墨烯自身的优异性能,因此具有极大的潜力和价值。推动石墨烯纤维进一步走向实际应用的策略之一是将其编织以得到具有一定柔性的、高导电、高导热的功能性织物。

[0003] 另一方面,在织物中加入石墨烯可改善织物的性能,如以聚合物纤维织物为骨架,在其上浸涂氧化石墨烯溶液再还原得到石墨烯涂层(Carbon,2010,48(12):3340-3345),或将石墨烯加入聚合物纤维中制备复合材料纤维(Macromolecules,2010,43(16):6716-6723),再做成织物。然而,以上方法得到的织物虽然随着石墨烯的加入一定程度上提升了性能,却不是完全的石墨烯织物,石墨烯含量无法达到较高的水平,而含量更多的高分子材料本身的性能有限,也就制约了极高的导电、导热性能的获得。目前,完全由石墨烯纤维组成的织物并未见诸报道。

### 发明内容

[0004] 现有石墨烯改性织物的石墨烯含量少,制约着实际使用中的性能,针对该问题,本发明提供一种由纯石墨烯纤维构成的无纺布及其制备方法。

[0005] 本发明通过以下技术方案实现:一种石墨烯纤维无纺布,该无纺布由直径为1~1000 $\mu\text{m}$ 的石墨烯纤维相互搭接形成网络结构,网格节点处的石墨烯纤维之间相互融合,所述石墨烯纤维由石墨烯片沿轴向定向排列而成。

[0006] 进一步地,所述石墨烯纤维的直径为1~100 $\mu\text{m}$ 。

[0007] 一种石墨烯纤维无纺布的制备方法,包括以下具体步骤:

[0008] (1)配置浓度为1~15mg/mL的氧化石墨烯分散液,溶剂为N,N-二甲基甲酰胺,并将其作为纺丝液。

[0009] (2)使纺丝液以0.01~10mL/min挤出速度通过直径为10~1000 $\mu\text{m}$ 的纺丝管进入凝固液中,凝固液中浸泡30~200min后凝固成丝,真空抽滤收集,室温放置5-30h,60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥,得到氧化石墨烯纤维组成的薄膜。

[0010] (3)将步骤2得到的薄膜在水和乙醇的混合液中重新分散,得到氧化石墨烯纤维的悬浮液,经过滤网过滤沉积,在过滤网上得到氧化石墨烯纤维无纺布;将氧化石墨烯纤维无纺布用乙醇洗涤三遍,80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。

[0011] (4)将干燥后的氧化石墨烯纤维无纺布还原,得到石墨烯纤维无纺布。

[0012] 进一步地,所述凝固液为乙酸乙酯。

[0013] 进一步地,凝固液置于可旋转的圆形容器中,通过控制圆形容器的旋转速度与纺丝液挤出速度的比值,使得石墨烯纤维的长度在2mm以上。

[0014] 进一步地,用于重新分散石墨烯纤维薄膜的水和乙醇混合液的成分按照体积比为水:乙醇=3:1~1:3。

[0015] 进一步地,收集石墨烯短纤维的滤网为孔径在0.2~100 $\mu\text{m}$ 范围的微孔滤膜、纱网或不锈钢金属网。

[0016] 进一步地,还原方法为使用氢碘酸、水合肼、维生素C、硼氢化钠等化学还原剂进行还原或100~3000 $^{\circ}\text{C}$ 热还原。

[0017] 本发明与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0018] (1)制得的石墨烯纤维无纺布完全由石墨烯纤维构成,无高分子聚合物等弱导电导热材料的添加,并且利用石墨烯片层在纤维内部的取向排列和石墨烯纤维之间的相互搭接构成传导网络,因此还原后具有更高的导电导热等性能,具有广泛的应用前景。

[0019] (2)采用溶液纺丝的方法直接获得石墨烯短纤维,并组成石墨烯纤维无纺布,方法简单,易于批量制备。

[0020] (3)制得的石墨烯纤维无纺布的结构和性能可以通过调节石墨烯纤维的直径和长度实现高度可控。

[0021] (4)制得的石墨烯纤维无纺布具有较好的强度和韧性。

## 附图说明

[0022] 图1是典型的石墨烯纤维无纺布的扫描电子显微镜照片,表明其内部结构由无序的石墨烯纤维堆积而成。

## 具体实施方式

[0023] 本发明公开了一种石墨烯纤维无纺布,无纺布仅由直径为1~1000 $\mu\text{m}$ 的石墨烯纤维相互搭接形成网络结构,所述石墨烯纤维由石墨烯片沿轴向定向排列,石墨烯纤维之间具有一定的粘结和融合,大大增强了纤维之间的相互作用。相比于现有的含有聚合物的石墨烯改性织物,显著提高了导电导热等性能。

[0024] 为搭建仅由石墨烯构成的网络结构的无纺布,本发明通过将湿纺得到的氧化石墨烯纤维组成的薄膜重新分散、沉积,得到纤维搭接、形状平整的氧化石墨烯无纺布结构,重新分散、沉积(即步骤3)使步骤2得到的团聚的石墨烯纤维重新分散在溶液中,同时纤维含有的溶剂量大大减少,从而显著降低氧化石墨烯纤维在干燥过程中的体积收缩,使得氧化石墨烯纤维无纺布的结构能够保持,解决了湿纺纤维溶剂脱除过程中由于严重的体积收缩而无法成型为无纺布的技术问题,最终得到的石墨烯纤维无纺布显现出密度低,孔隙率高,比表面积大的特点。此外,重新分散后的氧化石墨烯纤维呈低程度的溶胀状态,纤维表面结构疏松,因此沉积时在相互搭接的节点处会发生融合,纤维之间不再是较弱的摩擦力,能提供更多的强 $\pi$ - $\pi$ 相互作用。同时,纤维融合后形成整体式的传导网络,避免了传导过程中在纤维搭接处跃迁所导致的能量损耗,因此具有更好的导电导热性能。

[0025] 基于以上特征,本发明的石墨烯纤维无纺布有希望应用于催化领域以及能源领域的电极和隔膜材料等。

[0026] 需要说明的是,上述分散过程中,所使用的分散液(水和乙醇的混合溶液)经过严格的控制。经大量实验发现,若水的比例过大,干燥时收缩严重,无法得到无纺布;若乙醇的比例过大,步骤2得到的氧化石墨烯纤维薄膜无法实现重分散。这可能是由于水与氧化石墨烯的亲水性使得步骤2中干燥和团聚的氧化石墨烯纤维溶胀,实现重新分散;乙醇的作用则是抑制纤维的过度吸水和溶胀,避免干燥过程中的过度收缩。因此,最终确定水和乙醇的体积比为3:1~1:3。

[0027] 下面通过实施例对本发明进行具体描述,本实施例只用于对本发明做进一步的说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据上述发明的内容做出一些非本质的改变和调整,均属于本发明的保护范围。

[0028] 实施例1:

[0029] (1)配置浓度为5mg/mL的氧化石墨烯分散液,溶剂为N,N-二甲基甲酰胺,并将其作为纺丝液。

[0030] (2)使纺丝液以0.04mL/min挤出速度通过直径为100 $\mu$ m的纺丝管进入乙酸乙酯凝固液中,控制凝固浴旋转速度为100rpm,使石墨烯短纤维的长度维持在20~40mm,凝固液中浸泡30min后凝固成丝,真空抽滤收集,室温放置5h,60 $^{\circ}$ C真空干燥3h,得到氧化石墨烯纤维组成的薄膜。

[0031] (3)干燥后的氧化石墨烯纤维薄膜在水和乙醇混合液中重新分散,其中使用的水和乙醇体积比如表1所示。经实验确定最佳体积比为水:乙醇=3:1,于是得到氧化石墨烯短纤维的悬浮液,经过孔径为500 $\mu$ m的纱网过滤沉积,乙醇洗涤三遍,80 $^{\circ}$ C干燥10h,得到氧化石墨烯纤维无纺布。

[0032] (4)经3000 $^{\circ}$ C还原后得到石墨烯纤维无纺布。

[0033] 经过以上步骤,得到的石墨烯纤维无纺布的微观结构为无序堆积的石墨烯短纤维,短纤维呈带状,宽度为10~30 $\mu$ m,无纺布的密度约为0.22mg/cm<sup>3</sup>,整体拉伸强度为0.5~1.0MPa,断裂伸长率3.5%~5%,具有较好的韧性,导电率25000~30000S/m。

[0034] 表1水和乙醇体积比对制备石墨烯纤维无纺布的影响

[0035]

水:乙醇	4:1	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3	1:4
无纺布 微观形 貌	石墨烯纤维 几乎完全溶 合	石墨烯纤维 只在搭接节 点处溶合	石墨烯纤维 溶合节点较 少	步骤 2 得到 的氧化石墨 烯纤维重新 分散困难,得 到的无纺布 石墨烯纤维 间几乎不溶 合	步骤 2 得到 的氧化石墨 烯纤维重新 分散困难,得 到的无纺布 石墨烯纤维 间几乎不溶 合	步骤 2 得到 的氧化石墨 烯纤维重新 分散困难,得 到的无纺布 石墨烯纤维 间不溶合	步骤 2 得到 的氧化石墨 烯纤维无法 重新分散,不 能得到石墨 烯纤维无纺 布
密度	~1 mg/cm <sup>3</sup>	~0.22 mg/cm <sup>3</sup>	~0.20 mg/cm <sup>3</sup>	~0.18 mg/cm <sup>3</sup>	~0.19 mg/cm <sup>3</sup>	~0.17 mg/cm <sup>3</sup>	-
无纺布 宏观形 貌	孔隙率小,不 透光	孔隙率适中, 透光	孔隙率大,透 光	无纺布结构 松散,透光	无纺布结构 松散,透光	无纺布结构 松散,透光	-

[0036] 实施例2:

[0037] (1)配置浓度为6mg/mL的氧化石墨烯分散液,溶剂为N,N-二甲基甲酰胺,并将其作为纺丝液。

[0038] (2)使纺丝液以0.06mL/min挤出速度通过直径为200 $\mu$ m的纺丝管进入乙酸乙酯凝固液中,控制凝固浴旋转速度为120rpm,使石墨烯短纤维的长度维持在20~40mm,凝固液中浸泡200min后凝固成丝,真空抽滤收集,室温放置30h,60 $^{\circ}$ C真空干燥3h,得到氧化石墨烯纤维组成的薄膜。

[0039] (3)干燥后的氧化石墨烯纤维薄膜在水和乙醇以体积比1:2的混合液中重新分散,得到氧化石墨烯短纤维的悬浮液,经过孔径为500 $\mu$ m的纱网过滤沉积,乙醇洗涤三遍,80 $^{\circ}$ C干燥24h,得到氧化石墨烯纤维无纺布。

[0040] (4)经3000 $^{\circ}$ C还原后得到石墨烯纤维无纺布。

[0041] 经过以上步骤,组成石墨烯纤维无纺布的微观结构为无序堆积的石墨烯短纤维,短纤维呈带状,宽度为40~100 $\mu$ m,无纺布的密度约为0.20mg/cm<sup>3</sup>,整体拉伸强度为0.2~0.3MPa,断裂伸长率15%~20%,导电率10000~13000S/m。

[0042] 实施例3:

[0043] 步骤1同实施例1。

[0044] 步骤2为:将纺丝液以10mL/min的挤出速度通过直径200 $\mu$ m的纺丝管进入凝固液,进入乙酸乙酯凝固液中,控制凝固浴旋转速度为200rpm,使石墨烯短纤维的长度维持在20~40mm,凝固液中浸泡60min后凝固成丝,真空抽滤收集,室温放置20h,60 $^{\circ}$ C真空干燥3h,得到石墨烯纤维组成的薄膜。

[0045] 步骤3、4同实施例1。

[0046] 经过以上步骤,组成石墨烯纤维无纺布的石墨烯短纤的宽度为60~200 $\mu\text{m}$ ,无纺布的密度约为0.21mg/cm<sup>3</sup>,整体拉伸强度为0.7~0.9MPa,断裂伸长率2.2%~3.5%,具有较好的韧性,导电率8000~12000S/m。

[0047] 实施例4:

[0048] 步骤1-3同实施例1,步骤4为使用氢碘酸进行化学还原。所得石墨烯纤维无纺布的密度约为0.25mg/cm<sup>3</sup>,强度0.5~1MPa,断裂伸长率1.5%~2%,导电率250~300S/m。

[0049] 实施例5:

[0050] (1)配置浓度为1mg/mL的氧化石墨烯分散液,溶剂为N,N-二甲基甲酰胺,并将其作为纺丝液。

[0051] (2)使纺丝液以0.01mL/min挤出速度通过直径为10 $\mu\text{m}$ 的纺丝管进入乙酸乙酯凝固液中,控制凝固浴旋转速度为100rpm,使石墨烯短纤维的长度维持在20~40mm,凝固液中浸泡200min后凝固成丝,真空抽滤收集,室温放置5h,60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥,得到氧化石墨烯纤维组成的薄膜。

[0052] (3)将步骤2得到的薄膜在水和乙醇的混合液中重新分散,水和乙醇的体积比为3:1,得到氧化石墨烯纤维的悬浮液,经过纱网过滤沉积,在纱网上得到氧化石墨烯纤维无纺布;将氧化石墨烯纤维无纺布用乙醇洗涤三遍,80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。

[0053] (4)将干燥后的氧化石墨烯纤维无纺布3000 $^{\circ}\text{C}$ 热还原,得到石墨烯纤维无纺布。

[0054] 实施例6:

[0055] (1)配置浓度为15mg/mL的氧化石墨烯分散液,溶剂为N,N-二甲基甲酰胺,并将其作为纺丝液。

[0056] (2)使纺丝液以0.1mL/min挤出速度通过直径为1000 $\mu\text{m}$ 的纺丝管进入乙酸乙酯凝固液中,控制凝固浴旋转速度为220rpm,使石墨烯短纤维的长度维持在20~40mm,凝固液中浸泡200min后凝固成丝,真空抽滤收集,室温放置5h,60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥,得到氧化石墨烯纤维组成的薄膜。

[0057] (3)将步骤2得到的薄膜在水和乙醇的混合液中重新分散,水和乙醇的体积比为3:1,得到氧化石墨烯纤维的悬浮液,经过纱网过滤沉积,在纱网上得到氧化石墨烯纤维无纺布;将氧化石墨烯纤维无纺布用乙醇洗涤三遍,80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。

[0058] (4)将干燥后的氧化石墨烯纤维无纺布3000 $^{\circ}\text{C}$ 热还原,得到石墨烯纤维无纺布。

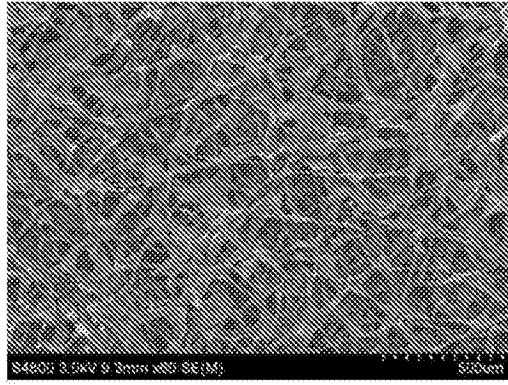


图1